

JP41059967A

Nov. 19, 1991  
INK COMPOSITION

L7: 15 of 27

INVENTOR: TOYODA, TSUNEHICO  
KUNIMATSU, MASAOKI  
SUGAWA, TETSUO  
APPLICANT: DAINIPPON TORYO CO LTD  
APPL NO: JP 02056245  
DATE FILED: Mar. 7, 1990  
INT-CL: C09D11/00; C09D11/02; C09D11/02; C09D11/10; C09D11/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a **colored ink** composition of ultraviolet rays-curing type for **ink-jet** recording simultaneously satisfying both of ultraviolet rays-curing property and a long time preserving **stability** containing an acylphosphine oxide compound as a **photoreaction** initiator and **dye**.

CONSTITUTION: The aimed composition contains an acylphosphine oxide compound expressed by the formula (R<SP>1</SP> is 1-6C alkyl, 6-12C cyclohexylsubstituted aryl, etc.; R<SP>2</SP> is R<SP>1</SP>; R<SP>3</SP> is 2-18C alkyl, 3-10C alicyclic phenyl or naphthyl, etc.) as a **photoreaction** initiator (e.g. 2,2-dimethylpropyloyl diphenylphosphine oxide) and **dye** (preferably having  $\lambda_{\text{ge}} \geq 0.8$  absorbance ratio (absorbance to light having 500nm wavelength)/(absorbance to light having 360nm wavelength)).

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平3-258867

⑫ Int. Cl.<sup>8</sup>

C 09 D 11/00  
11/02  
11/10

識別記号

PSZ  
PTF A  
PTC B  
PTR D  
PTY C

庁内整理番号

6917-4J  
6917-4J  
6917-4J  
6917-4J  
6917-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)11月19日

審査請求 有 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 インク組成物

⑮ 特 願 平2-56245

⑯ 出 願 平2(1990)3月7日

⑰ 発 明 者 豊 田 常 彦 神奈川県横浜市中区千代崎町3-72  
⑱ 発 明 者 国 松 正 昭 神奈川県横浜市中区戸塚区汲沢3-36-10  
⑲ 発 明 者 須 川 哲 夫 神奈川県大和市下鶴間1547-6  
⑳ 出 願 人 大日本塗料株式会社 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号  
㉑ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外8名

明 細 書

1. 発明の名称 インク組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 光反応開始剤としてのアシルフ、スフィンオキサイド化合物と、染料とを含有せしめたインクジェット記録用紫外線硬化型着色インク組成物。

(2) 前記染料が、吸光度比 $\left\{ \left( \text{波長} 500\text{nm} \text{の光に対する吸光度} \right) / \left( \text{波長} 360\text{nm} \text{の光に対する吸光度} \right) \right\}$  0.8以上である請求項(1)記載のインク組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は着色染料を含有する、紫外線硬化性に優れ、かつ貯蔵安定性のよいインクジェット記録用紫外線硬化型着色インク組成物に関するものである。

<従来の技術及びその解決すべき課題>

インクジェット記録方式は、記録時に騒音の発生がほとんどないノンインパクト記録方式であって、かつ高速記録が可能のため近年広く利用されるようになってきた。

このインクジェット記録方式は電子部品等に用いる印字にも適用されるようになってきているが、このような分野においては印字後腐敗及劣化を行う必要上、通気性(通硬化性)だけでなく、耐水性も要求されるようになってきた。そこで最近インクジェット記録用インクとして、耐水性に優れた紫外線硬化型インクが開発されてきている。

これら紫外線硬化型インクは通常紫外線硬化性のビヒクル、光反応開始剤及び着色染料を必須成

分とし、更に必要に応じて有機溶剤、添加剤を配合せしめたものから構成されている。

しかしながら、従来の紫外線硬化型インクは、染料を含んでいるため紫外線硬化性が悪かったり、またインクが貯蔵中数ヶ月で増粘したり、沈殿を生じたりして貯蔵安定性が悪い問題点があった。

本発明者等はこのような現状に鑑み、鋭意検討した結果、紫外線硬化性が良く、かつ貯蔵安定性のよいインクジェット記録用紫外線硬化型着色インク組成物を見出し、本発明に到ったものである。〈問題を解決するための手段〉

すなわち、本発明は、光反応開始剤としてのアシルフォスフィンオキサイド化合物と、染料とを含有せしめたインクジェット記録用紫外線硬化型着色インク組成物に関するものである。

本発明は、通常の多くの光反応開始剤、例えばベンゾフェノン、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、クロロアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、プロピオフェノン、チオキサントロン、2-ヒドロキシ

-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾイン、ベンゾル、アントラキノン、ベンゾルケタール、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジメトキシフェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が代表的なものとして知られているが、これらは、染料を含んだ着色インクに使用した場合、紫外線硬化性と貯蔵安定性の両方もしくはいずれか一方が悪く、両方ともよい光反応開始剤は見出せなかったが、予想外にも光反応開始剤としてアシルフォスフィンオキサイド化合物を使用した場合、紫外線硬化性がよく、かつ貯蔵安定性のよいインクを見出し、本発明を完成させたものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用紫外線硬化型着色インク組成物は紫外線重合性のビヒクル、光反応開始剤及び染料を必須成分とし、更に必要に応じて有機溶剤、添加剤等を配合せしめたものである。前記ビヒクル成分としては分子内にラジカル重

合可能な不飽和二重結合を有する化合物が使用出来る。具体的には通常の紫外線硬化型インクに使用されている不飽和ポリエステル系樹脂、不飽和アクリル系樹脂、不飽和ウレタン系樹脂、不飽和エポキシ系樹脂、不飽和ポリアミド系樹脂あるいはこれら樹脂とエチレン性不飽和基を有する反応性希釈剤との混合物が代表的なものとして挙げられる。特に、耐熱性、耐湿性等の優れた以下のビヒクルが好適である。

該ビヒクルは、アクリルウレタンオリゴマーを主成分とするものであり、該アクリルウレタンオリゴマーは分子中にウレタン結合を有し、かつラジカル重合可能な不飽和二重結合を有する平均分子量数百〜数万程度の常温で粘固状のものが広く包含される。

例えば、ポリイソシアネートと水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルとの反応によって得られるオリゴマーの他にポリエーテル系アクリルウレタンオリゴマー、ポリエステル系アクリルウレタンオリゴマー、ポリブタジエン系アクリルウ

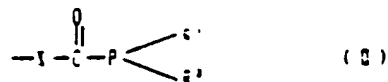
レタンオリゴマー等も挙げられる。

具体的にはトルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、これらの異性体あるいは過剰のポリイソシアネートとポリエステル、ポリオキシメチレンジリコール、ポリオキシエチレンジリコール、ポリオキシプロピレンジリコール、カプロラクトンポリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールとの反応生成物であるイソシアネート末端を有する化合物等のポリイソシアネート(好ましくは無臭型ポリイソシアネート)と水酸基及び不飽和基を有する化合物との反応生成物等が挙げられる。前記水酸基及び不飽和基を有する化合物としてはヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等が代表的なものとして挙げられる。

ビヒクルはこれらアクリルワランオリゴマーと反応性希釈剤とからなる。反応性希釈剤としては、 $\alpha$ -エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、 $\gamma$ - $\alpha$ -ヘキサンジオールジアクリレート、ネトラニチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールネトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、酢酸ビニル、 $N$ -ビニルピロリドン、ジメチル(メタ)アクリルアミド、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等が代表的なものとして挙げられ、これら反応性希釈剤はアクリルワランオリゴマー100重量部に対し、10～300重量部配合するのが好適である。また、これらビヒクルはインク組成物中2～90重量%配合するのが適当である。

先反応開始剤としては、アシルフォスフィン

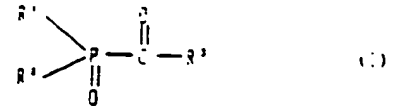
3～10を有する脂肪族基、フェニル基又はナフチル基、又はS-、O-、又はN-含有5～又は5～員複素環基(他に炭素原子を含有する)を被わし、 $R^1$ 基は1以上の置換系、又は基：



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記定義の通りである)を有し、そしてXはフェニレン基又は炭素数2～6を有する脂肪族又は芳香族二価の基を被わし、 $R^1 \sim R^3$ の1以上はオレフィン性不飽和であってもよい。)

具体的には2, 2-ジメチルプロピオイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 2-ジメチルペンタノイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 2-ジメチルオクタノイルジフェニルフォスフィンオキサイド、メチル2, 2-ジメチルオクタノイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-メチル-2-エチルヘキサノイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 5-ジメチルベンゾイル

オキサイド化合物が使用される。このアシルフォスフィンオキサイド化合物は以下の一般式(1)で示される化合物である。



(式中、 $R^1$ は炭素数1～6を有する直鎖又は分岐アルキル基、炭素数5～12を有するシクロヘキシル、シクロペンチル、アリール、ハロゲン、アルキル、又はアルコキシ置換アリール基、又はS-又はN-含有5～又は6員複素環基(他に炭素原子を含有する)を被わし、 $R^2$ は $R^1$ と同一の意味を有し、そして $R^1$ 及び $R^2$ は同一でも異種でもよく、又は炭素数1～6を有するアルコキシ基又は炭素数5～12を有するアリールオキシ基又はアリールアルコキシ基を被わし、又は $R^1$ 及び $R^2$ がリン原子と一緒になって炭素数2～12を有する環部分を形成し、そして $R^3$ は炭素数2～18を有する直鎖又は分岐アルキル基、炭素数

ジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 5-ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 5-ジプロピルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、メチル2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 3, 5-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 4, 5-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリプロピルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルナフチルフォスフィンオキサイド等が代表的なものとして挙げられる。

アシルフォスフィンオキサイド化合物は前記ビヒクル成分100重量部に対し、0.1～10重量部、好ましくは0.2～10重量部配合するのが適当である。なお、アシルフォスフィンオキサイド化合物は前記従来通常多く利用されている先反応開始剤と併用して使用することも可能である。

前記希釈剤としてはインク中で安定に溶解するも

のであつて、従来からインクジェット記録用インクに使用されている通常の染料が等に取り混ぜて利用出来る。具体的には例えばSolvent Black 22、27、35、39等の黒色染料、Solvent Red 33の1、123、132等の赤色染料、Solvent Blue 43、57等の青色染料、Solvent Yellow 35、39等の黄色染料などが代表的なものとして挙げられる。

特に本発明においては、吸光度比（波長500nmの光に対する吸光度）／（波長360nmの光に対する吸光度）が0.8以上の染料を使用したものがインクの硬化性が特に優れているため望ましい。

なお、染料の配合量はインク組成物中0.5～2.0重量配合するのが適当である。

前記有機溶剤はインク粘度を適宜に調整するために使用されるものであり、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等の

エーテル類等が代表的なものとして挙げられる。

なお、有機溶剤の配合量は後述する粘度等のインクジェット記録用インク組成物の性状を満足する範囲になるような量配合されるが、通常インク組成物中10～70重量%配合するのが適当である。

前記添加剤としては電導度調整剤、界面活性剤、酸化防止剤等が代表的なものとして挙げられる。

本発明のインク組成物は以上説明した成分からなるものであるが、当然インクジェット印刷に適応した性状が必要であり、そのためインク組成物の粘度は1～10CPS（20℃）、比抵抗は200～3000Ω・cm、表面張力は20～50ダイン/cm、比重は0.8～1.2に調整したものを使用すべきである。

このような組成及び性状からなる本発明のインク組成物は混合攪拌後、ポアサイズ1.0μmのランフィルタにて濾過、調整することにより、インクジェット記録用インク組成物として供される。

なお、インクジェットプリンターとしては従来から公知のプリンターが適用出来、例えば荷電制御方式、インクオンダイヤモンド方式あるいはサーマルヘッドによりインクを吐出させる方式等が代表的なものとして挙げられる。

紫外線を照射するに用いられる光源としては低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、キセノンランプ、ケミカルランプ等が使用される。

被印刷物としては金属、プラスチック、ガラス、陶磁器等のインク受着性被印刷物は紙、木材、紙、コンクリート等のインク受着性被印刷物などにも適用出来る。

#### <発明の効果>

以上の如く、本発明のインクジェット記録用紫外線硬化型着色インク組成物は前記特定の光反応開始剤を使用しているため、従来の紫外線硬化型着色インク組成物では不可使とされていた紫外線硬化性とはヶ月間にもおよぶ貯蔵安定性の両者を同時に満足するものであり、更なるインク組成

物といえる。

#### <実施例>

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」、「g」は重量基準で示す。

〔アクリルウレタンオリゴマー（I）の調製〕

イソホロンジイソシアネート2.1モルと2-ヒドロキシエチルアクリレート2モルとを常法により付加反応させ、平均分子量約1000のアクリルウレタンオリゴマー（I）を調製した。

〔アクリルウレタンオリゴマー（II）の調製〕

1、6-ヘキサンジオール2.1モル、エチレングリコール1モル及びアジピン酸2.4モルを混合反応させ、分子量約1000のポリエステルを製造した。該ポリエステル1モル、イソホロンジイソシアネート2モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート2モルとを常法により付加反応させ、平均分子量約1700のポリエステル型アクリルウレタンオリゴマー（II）を調製した。

ニアクリルエポキシオリゴマー (II) の調製:

ビスフェノール A 型ジエポキシ化合物（油化ソ  
ニエポキシ社製商品名「ニピコート 328」、分  
子量約 380）、1 モルとアクリル酸 2 モルとを常  
法により付加反応させ、酸価 20 のアクリルエポ  
キシオリゴマー（Ⅲ）を調製した。

夏植物：1-5 及び比較例：1-4

第1表に示した配合物に導かれるインク粘度が3CPS(20℃)になるようメチルニチルケトンと混合した後、ポアサイズ1.0μmのブラシフィルターにて濾過、精製し、インクジェット記録用紫外線硬化型着色インクを開製した。

得られたインクを20℃で、6ヶ月間暗室にて貯蔵した時のインクの貯蔵安定性の試験をした。また、アルミニウム版をコンベアにて7cm/secの速さで移動させながら、前記各インクをインクジェットプリンターにて吐出させ、ドット状に印字し、次いで直ちに170V/cmの高圧水銀ランプで12cmの距離から紫外線を照射し、被膜を硬化させ、耐溶剤性の試験を行ない、その結果を第2

要に示した。

また炭より明らかな過り、本発明のインクは、粘着の上昇が小さく貯蔵安定性がよく、かつ炭丹の酸化性がよいので耐食効果もよい結果が得られた。

一方、光反応開始剤としてアシルフォスフィン  
オキサイド化合物を使用せず、従来の一般の光反  
応開始剤を使用した比較例 1~4 は、肝臓安定性  
のよいものは紫外線硬化性が悪く、一方紫外線硬  
化性のよいものは肝臓安定性が悪く、肝臓安定性  
と紫外線硬化性のいずれかが悪く両方を満足する  
ものはなかった。

第 1 頁


		実 施 例										比 例 例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4
セ ラ ム	アクリルウレタンポリマー (1)	15.5			15.5	15.5						15.5	15.5	15.5	15.5
	アクリルウレタンポリマー (2)		12.2												
	アクリルウレタンポリマー (3)			12.2											
	2-エタヘキシルアクリレート	20.6		16.9	20.6	20.6						20.6	20.6	20.6	20.6
	N-エチルピリジン		10.9												
炭 酸 塩 類	2, 4, 6-トリメチルベンゾイル ジメチルアミン	0.8													
	2, 6-ジメチルベンゾイル ジメチルアミン		0.6												
	2, 6-ジクロロベンゾイル ジメチルアミン			0.6											
	2, 2'-ジメチルプロピル ジメチルアミン				0.8	0.8									
	アセトアミン						0.8	0.8							
	ベンゾアミン														
	1-エチルピリジンクロロヘキシル アミン												0.8		
	2-エチルピリジン 2-メチル-1- アミノプロパン-1-オール													0.8	
	Solvent Black 21 (増量剤 0.8)	2.6			2.6							2.6	2.6	2.6	2.6
	Solvent Black 22 (増量剤 1.0)		2.4												
色 料	Solvent Black 20 (増量剤 0.8)					2.6									
	Solvent Red 83 (増量剤 1.1)			2.4											
	メタノール	16.0	7.0	7.0	16.0	16.0						16.0	16.0	16.0	16.0
	エタノール			17.0											
香 料	エチルピリジンクロロヘキシル アミン	1.0			1.0	1.0						1.0	1.0	1.0	1.0
	樟 腦 リ タ ム	3.0	1.5	1.5	3.0	3.0						3.0	3.0	3.0	3.0
	アミルキトン	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1						5.1	5.1	5.1	5.1
	第 3 級 アミン	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4						0.4	0.4	0.4	0.4

(1012) 頁

特開平3-258867(6)

手 続 補 正 書 2.5.10

平成 年 月 日

特許庁長官 市 田 文 政 殿 

1. 事件の表示 平成2年特許願第56243号

2. 発明の名称 インフレーション

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

名 称 (312) 大日本塗料株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区九の内3丁目3番1号  
電話 (代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村



5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

示  
2.5.11  
補 正 書

第 2 表

訂正事項 (1)	発 明 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
初期粘度 (CPS)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
6ヶ月後の粘度 (CPS)	3.0	3.1	3.0	3.1	3.2	3.8	3.3	3.3	5.5	6.3
制 造 所 姓 (12)	1	1	1	1	1	2	4	3	2	2

(注1) ストワード粘度計及び川口型粘度計(式E型)に測定

(注2) インフレーションを含有した組成で1分間測定した値、同組成650g/100gの組成で100分間測定した値、70分間の組成を測定。表中の数値は、本願ランダウンを1回以上通過させた、インフレーションが観察しなくなるまでの通過回数

明細書の下記箇所を以下の通り訂正する。

頁	行	訂正前	訂正後
4	5	1-ヒドロキシン シングルヘキシル	1-ヒドロキシン シングルヘキシル
7	15	反応性素剤	反応性素剤
12	17	1.0 μ	0.2 ~ 5 μ